

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-182380

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/022

C08K 5/28

C08L101/06

G03F 7/032

G03F 7/038

H05B 33/14

H05B 33/22

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 2000-379680

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 14.12.2000

(72)Inventor : SUZUKI MASAMUTSU

SASAKI HIROBUMI

NISHIMURA ISAO

NIWA KAZUAKI

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR FORMING INSULATION FILM OF ORGANIC EL DISPLAY ELEMENT, INSULATION FILM FORMED FROM THE SAME AND ORGANIC EL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resin composition for forming an insulation film of an organic EL(electroluminescent) element capable of forming a through hole or a U-shaped recess, excellent in flattening performance and having high transparency and high resistance to a resist removing solution and to provide an insulation film of an organic EL element formed from the composition and an organic EL display element with the insulation film.

SOLUTION: The composition contains (a) an epoxy-containing alkali-soluble resin and (b) a 1,2-quinonediazido compound. The insulation film is formed from the composition. The organic EL display element has the insulation film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The alkali fusibility resin containing an epoxy group and 1, the radiation-sensitive resin constituent for insulator layer formation of the organic electroluminescence display device characterized by containing 2-quinone diazide compound.

[Claim 2] (a) The radiation-sensitive resin constituent according to claim 1 whose alkali fusibility resin which has an epoxy group is the partial saturation monomer containing an epoxy group (a1), unsaturated carboxylic acid (a2), an unsaturated-carboxylic-acid anhydride, at least one monomer chosen from the partial saturation monomer which has a phenolic hydroxyl group, and (a3) the copolymer obtained by copolymerizing olefin system unsaturated compounds other than the above (a1) (a2).

[Claim 3] the time of forming an insulator layer with a thickness of 1.0 micrometers from this constituent -- the 400-700nm wavelength field -- the radiation-sensitive resin constituent according to claim 1 or 2 whose minimum permeability to kick is 80% or more.

[Claim 4] The insulator layer of the organic electroluminescence display device formed in any 1 term of claims 1-3 from the radiation-sensitive resin constituent of a publication.

[Claim 5] The organic electroluminescence display device which has an insulator layer according to claim 4.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the insulator layer of the radiation-sensitive resin constituent for organic electroluminescence insulator layers, and an organic electroluminescence display device, and an organic electroluminescence display device. It is related with the insulator layer of the positive type radiation-sensitive resin constituent suitable for formation of the insulator layer which used radiations, such as ultraviolet-rays, far-ultraviolet-rays, X-ray, electron ray, molecular-beam,

gamma ray, synchrotron radiation line, and pro kite-MU, in detail, and the formed organic electroluminescence display device, and the organic electroluminescence display device which has the insulator layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] An organic EL device does not have an angle-of-visibility dependency in order to carry out self-luminescence, since it is a solid-state component, it is excellent in shock resistance, and that the stability of a low-battery drive, a low power, and a low-temperature region of operation is high etc. has various advantages as compared with a liquid crystal display component. Since an organic EL device has these advantages, especially expectation of application for mobile applications, such as a personal digital assistant and mount, is high, and research is made briskly. Generally manufacture of such an organic EL device is based on the following approaches. The pattern of transparent electrodes (hole impregnation electrode), such as tin dope indium oxide (ITO), and a hole transportation layer is formed on a substrate. Subsequently, if it is in a passive mold organic EL device, after forming the pattern of an insulator layer, and the pattern of a cathode septum, patterning of an organic electroluminescence layer, an electronic transportation layer, and the cathode is carried out by vacuum evaporation. Moreover, if it is in an active mold organic EL device, after the septum of an ITO pattern and an organic electroluminescence layer forms the pattern of an insulator layer, and a hole transportation layer pattern, the pattern of an organic electroluminescence layer is formed with a masking method, and, subsequently an electronic transportation layer and cathode (electron injection electrode) are formed. Here, as an organic electroluminescence layer, it is common to the base material parent like Alq3 and BeBq3 to use the ingredient which made the subject Mg and the metal of a low work function like Ag as a cathode material using the ingredient which doped Quinacridone and a coumarin.

[0003] However, the organic electroluminescence display device of the structure where a numerical aperture is high is examined in recent years for highly-minute-izing. Manufacture of such an organic EL device is based, for example on the following approaches. The terminal for a drive is formed on substrates, such as glass, and the insulator layer which has flattening nature is formed on it. The pattern of transparent electrodes (hole impregnation electrode), such as ITO, is formed on it. The pattern formation at this time is usually based on the wet etching method. Furthermore on it, sequential formation of a hole transportation layer, an organic electroluminescence layer, an electronic transportation layer, and the electron injection electrode is carried out. It is necessary to form the about 1-15-micrometer through hole for taking a flow with the ITO electrode (hole impregnation electrode) and the terminal for a drive of an insulator layer lower part which are formed above an insulator layer, or the character rabbit ear of KO in the insulator layer used for the organic electroluminescence display device of such structure. Moreover, excelling in the flattening engine performance, high transparency, and the high resistance over resist exfoliation liquid are required. However, the ingredient which can form the insulator layer which has sufficient resolution which can form the above through holes or the character rabbit ear of KO conventionally, is excellent in the flattening engine performance, and has high transparency and the high resistance over resist exfoliation liquid was not proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made based on the above situations, and the purpose is to offer the radiation-sensitive resin constituent for forming the insulator layer which is excellent in the flattening engine performance, and has high transparency and the high resistance over resist exfoliation liquid while being able to form a through hole or the character rabbit ear of KO. Another purpose of this invention is to offer the insulator layer formed from the above-mentioned constituent. Moreover, still more nearly another purpose of this invention is to offer the organic electroluminescence display device which has the insulator layer formed from the above-mentioned constituent.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention -- depending -- if -- said -- the purpose -- (-- a --) -- an epoxy group -- containing -- alkali -- fusibility -- resin -- and -- (-- b --) -- one -- two - quinone diazide -- a compound -- containing -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- organic electroluminescence -- a display device -- an insulator layer -- formation -- \*\* -- radiation sensitivity -- resin -- a constituent -- be alike is attained. Moreover, another purpose of this invention is attained by the insulator layer formed from the above-mentioned radiation-sensitive resin constituent. Still more nearly another purpose of this invention is attained by the organic electroluminescence display device which has the insulator layer formed from the above-mentioned radiation-sensitive resin constituent. This invention is explained below at a detail.

[0006] this invention -- organic electroluminescence -- a display device -- an insulator layer -- formation -- \*\* -- radiation sensitivity -- resin -- a constituent -- (-- a --) -- an epoxy group -- containing -- alkali -- fusibility -- resin -- and -- (-- b --) -- one -- two - quinone diazide -- a compound -- containing . Each component of the constituent of this invention is explained below.

[0007] (a) Even if it does not use a special curing agent together, the constituent of alkali fusibility resin this invention containing an epoxy group can be easily stiffened with heating, while it contains the alkali fusibility resin which has the (a) epoxy group and has suitable solubility to an alkaline developer. As alkali fusibility resin containing the (a) epoxy group used for this invention The partial saturation monomer which contains an epoxy group, for example (a1) although there is especially no limit as long as it has an epoxy group and is alkali fusibility, Unsaturated carboxylic acid, an unsaturated-carboxylic-acid anhydride, and at least one monomer chosen from the partial saturation monomer which has a phenolic hydroxyl group, (a2) And (a3) it can be the copolymer which copolymerizes olefin system unsaturated compounds other than the above (a1) (a2), and is obtained.

[0008] As a partial saturation monomer containing the above-mentioned (a1) epoxy group For example, (meta), metaglycidyl acrylate, acrylic-acid (meta)-beta-methyl glycidyl, Acrylic-acid-beta-ethyl glycidyl, acrylic-acid (meta)-beta-propyl glycidyl, (Meta) alpha-ethyl metaglycidyl acrylate, alpha-ethyl acrylic-acid-beta-methyl glycidyl, The acrylic-acid-3-methyl -3, 4-epoxy butyl, acrylic-acid (meta)-3-ethyl -3, 4-epoxy butyl, (Meta) (Meta) Acrylic ester which has epoxy groups, such as the acrylic-acid-4-methyl -4, 5-epoxy pentyl, the acrylic-acid (meta)-5-methyl -5, and 6-epoxy hexyl, (meta);

[0009] Styrene derivatives which have an epoxy group like o-vinylbenzyl glycidyl ether, m-vinylbenzyl glycidyl ether, p-vinylbenzyl glycidyl ether, alpha-methyl-o-vinylbenzyl glycidyl ether, alpha-methyl-m-vinylbenzyl glycidyl ether, and alpha-methyl-p-vinylbenzyl glycidyl ether;

[0010] 2, 3-diglycidyl oxymethyl styrene, 2, 4-diglycidyl oxymethyl styrene, 2, 5-diglycidyl oxymethyl styrene, 2, and the styrene derivatives that have two epoxy groups like 6-diglycidyl oxymethyl styrene; 2, 3, 4-triglycidyl oxymethyl styrene, 2, 3, 5-triglycidyl oxymethyl styrene, 2 and 3, 6-triglycidyl oxymethyl styrene, The styrene derivatives which have three epoxy groups like 3, 4, 5-triglycidyl oxymethyl styrene, 2 and 4, and 6-triglycidyl oxymethyl styrene are mentioned.

[0011] Metaglycidyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta)-beta-methyl glycidyl, o-vinylbenzyl glycidyl ether, m-vinylbenzyl glycidyl ether, and p-vinylbenzyl glycidyl ether are preferably used from the point of the transparency of the insulator layer obtained, development nature, and solvent resistance among these. These can mix and use one sort or two sorts or more.

[0012] (a1) The rate of copolymerization of the partial saturation monomer containing an epoxy group is usually 20 - 90 % of the weight, is 30 - 80 % of the weight preferably, and is 40 - 70 % of the weight especially preferably. (Since the figure was suitably changed in consideration of the example correction well) If the resistance over the exfoliation liquid used in case it is the wet etching of an ITO electrode as this value is less than 20% may become inadequate and 90 % of the weight is exceeded on the other hand, the solubility over an alkaline developer becomes low too much, and a problem may arise to development nature.

[0013] As at least one monomer chosen from the above-mentioned (a2) unsaturated carboxylic acid, an unsaturated-carboxylic-acid anhydride, and the partial saturation monomer that has a phenolic hydroxyl

group For example, o-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene, and p-hydroxystyrene, And such alkyls, an alkoxy \*\* halogen, halo alkyl, Nitroglycerine, a cyano \*\* amide, ester, and the hydroxystyrene like a carboxy substitution product; A vinyl hydroquinone, 5-vinyl pyrogallol, 6-vinyl pyrogallol, the polyhydroxy vinyl phenols; o-vinyl benzoic acid of 1-vinyl FUROROGU ricinoleic \*\*, Vinyl benzoic acids, such as m-vinyl benzoic acid, p-vinyl benzoic acids and such alkyls, an alkoxy \*\* halogen, nitroglycerine, a cyano \*\* amide, and an ester interchange object;

[0014] A methacrylic acid, an acrylic acid, and the halo alkyl like these alpha-, An alkoxy \*\* halogen, nitroglycerine, and the acrylic acids like a cyano substitution product (meta); A maleic acid, The unsaturated carboxylic acid of bivalence, such as maleic-anhydride, fumaric-acid, citraconic-acid, mesaconic acid, itaconic-acid and 1, and 4-cyclohexene dicarboxylic acid, And the unsaturated carboxylic acid of the bivalence like such methyls, ethyl, propyl, i-propyl, n-butyl, sec-butyl, ter-butyl, phenyl, o-, m-, p-torr IRUHA-Fez Tell, and a half amide can be mentioned as a desirable thing.

[0015] An acrylic acid (meta), a maleic anhydride, and a fumaric acid are preferably used from the point of development nature among these. These can mix and use one sort or two sorts or more.

[0016] (a2) The rate of copolymerization of a monomer is usually 3 - 45 % of the weight, is 6 - 30 % of the weight preferably, and is 10 - 25 % of the weight still more preferably. When there is a case where development nature [ as opposed to / that this value is less than 3 % of the weight / an alkali developer ] will be too low and this value, on the other hand, exceeds 45 % of the weight, there is a case where come to have solubility [ as opposed to / constituent / which is obtained / radiation-sensitive resin / an alkali developer not only in the radiation irradiation section but radiation the non-irradiated section ], and it becomes impossible as for pattern formation.

[0017] As olefin system unsaturated compounds other than the above and the above (a3) (a1) (a2) For example, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, Alkyl methacrylate ester, such as sec-butyl methacrylate and t-butyl methacrylate; Methyl acrylate; Acrylic-acid alkyl ester, such as isopropyl acrylate; Cyclohexyl methacrylate, 2-methylcyclohexyl methacrylate and tricyclo [5. 2.1.02, 6] Deccan-8-IRU Methacrylate (called "dicyclopentanil methacrylate" as a trivial name by the technical field concerned), Methacrylic-acid annular alkyl ester, such as dicyclopentanil oxy-ethyl methacrylate and isoboronil methacrylate; Cyclohexyl acrylate, 2-methylcyclohexyl acrylate and tricyclo [5. 2.1.02, 6] Deccan-8-IRU Acrylate (called "dicyclopentanil acrylate" as a trivial name by the technical field concerned), Acrylic-acid annular alkyl ester, such as dicyclopentanil oxy-ethyl acrylate and isoboronil acrylate; Phenyl methacrylate, Methacrylic-acid aryl ester, such as benzyl methacrylate; Phenyl acrylate, Acrylic-acid aryl ester, such as benzyl acrylate; A diethyl maleate, Dicarboxylic acid diester, such as diethyl fumarate and itaconic-acid diethyl; 2-hydroxyethyl methacrylate, Hydroxyalkyl ester; and styrene, such as 2-hydroxypropyl methacrylate, Alpha methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, vinyltoluene, p-methoxy styrene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, a vinyl chloride, A vinylidene chloride, acrylamide, methacrylamide, vinyl acetate, 1,3-butadiene, an isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, Phenyl MAREI imide, ethylene glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Glycerol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, glycerol dimethacrylate, etc. are mentioned. The styrene among these, a butadiene, acrylic-acid n-propyl, and tricyclo [5. 2.1.02, a 6] Deccan-8-IRUA chestnut rate, methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, etc. are preferably used from the point of development nature and the transparency of the insulator layer obtained. These are independent, or are combined and used.

[0018] (a3) The rate of copolymerization of a monomer is usually 2 - 80 % of the weight, is 5 - 60 % of the weight preferably, and is 10 - 40 % of the weight still more preferably.

[0019] the above -- like (a1) -- and (a2) (a3) as a solvent used in case it copolymerizes Specifically For example, ether; ethylene glycol monomethyl ether [, such as an alcohols; tetrahydrofuran ], such as a methanol and ethanol, Glycol ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Methyl-cellosolve acetate, Ethylene glycol alkyl ether acetate, such as ethylcellosolve acetate; The diethylene-glycol monomethyl

ether, Diethylene glycol monoethyl ether, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol alkyl ether, such as diethylene-glycol diethylether and diethylene-glycol ethyl methyl ether; Propylene glycol methyl ether, Propylene glycol ethyl ether, the propylene glycol propyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol butyl ether; Propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol ethyl ether acetate, propylene glycol PUROPIRUETERU acetate propylene glycol butyl ether acetate, Which propylene glycol alkyl ether acetate; Propylene glycol methyl ether propionate, Propylene glycol ethyl ether propionate, propylene glycol propyl ether propionate, Propylene glycol alkyl ether acetate, such as propylene glycol butyl ether propionate; Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; ketones, such as a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, 2-heptanone, and 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone;

[0020] And methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl methyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, Hydroxyacetic acid methyl, hydroxyacetic acid ethyl, hydroxyacetic acid butyl, Methyl lactate, ethyl lactate, lactic-acid propyl, butyl lactate, 3-hydroxypropionic-acid methyl, 3-hydroxypropionic-acid ethyl, 3-hydroxypropionic-acid protyle, 3-hydroxypropionic-acid butyl, 2-hydroxy-3-methyl butanoic acid methyl, Methoxy methyl acetate, methoxy ethyl acetate, methoxy propyl acetate, Methoxy butyl acetate, ethoxy methyl acetate, ethoxy ethyl acetate, ethoxy propyl acetate, Ethoxy butyl acetate, propoxy methyl acetate, propoxy ethyl acetate, Propoxy propyl acetate, propoxy butyl acetate, butoxy methyl acetate, Butoxy ethyl acetate, butoxy propyl acetate, butoxy butyl acetate, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic-acid propyl, 2-methoxy butyl propionate, 2-ethoxy methyl propionate, 2-ethoxy ethyl propionate, 2-ethoxy propionic-acid propyl, 2-ethoxy butyl propionate, 2-butoxy methyl propionate, 2-butoxy ethyl propionate, 2-butoxy propionic-acid propyl, 2-butoxy butyl propionate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-methoxy propionic-acid propyl, 3-methoxy butyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate; 3-ethoxy propionic-acid propyl; 3-ethoxy butyl propionate, 3-propoxy methyl propionate, 3-propoxy ethyl propionate, Ester, such as 3-propoxy propionic-acid propyl, 3-propoxy butyl propionate, 3-butoxy methyl propionate, 3-butoxy ethyl propionate, 3-butoxy propionic-acid propyl, and 3-butoxy butyl propionate, is mentioned.

[0021] As (a1), (a2), and (a3) a polymerization initiator used in case it copolymerizes What is generally known as a radical polymerization initiator can be used. For example, 2,2'-azobis isobutyronitrile, Azo compounds, such as 2 and 2'-azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile), 2, and 2'-azobis - (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile); Benzoyl peroxide, Organic peroxide [, such as a lauroyl peroxide, t-butylperoxy pivalate, 1, and 1'-screw-(t-butylperoxy) cyclohexane, ]; and a hydrogen peroxide are mentioned. When using a peroxide as a radical polymerization initiator, a peroxide is used with a reducing agent and it is good also as a redox type initiator.

[0022] (a1), (a2), and (a3) in case it copolymerizes, a regulator can be used in order to adjust molecular weight. as the example, xantho gene; TAPINOREN, such as mercaptans; dimethyl xantho gene sulfides, such as halogenated hydrocarbon; n-hexyl mercaptans, such as chloroform and carbon tetrabromide, n octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, tert-dodecyl mercaptan, and thioglycolic acid, and diisopropyl xantho gene disulfide, an alpha-methyl-styrene dimer, etc. are mentioned.

[0023] (a) the polystyrene equivalent weight average molecular weight ( $M_w$ ) of the alkali fusibility resin which has an epoxy group -- desirable -- 2,000-100,000 -- more -- desirable -- 3,000-50,000 -- it is 5,000-30,000 especially preferably. The radiation-sensitive resin constituent which was excellent in the balance of a pattern configuration, resolution, development nature and thermal resistance, development nature, and sensibility in this range can be given. If weight average molecular weight exceeds 100,000, it may become difficult to apply a constituent to homogeneity at a wafer, and development nature and sensibility may fall further. On the other hand, when weight average molecular weight is less than 2,000, not only the exposure section but the unexposed section may show the solubility over an alkali developer, and a pattern may be unable to be formed.

[0024] Moreover, before performing copolymerization, the protective group is introduced into the

carboxyl group and phenolic hydroxyl group of the above-mentioned (a2) monomer, and the (a) component may be compounded by the approach of giving alkali fusibility by carrying out deprotection after copolymerization. Although the insulator layer obtained from the constituent of this invention has sufficient transparency, the transparency in the light is further improvable by performing hydrotreating etc. to the (a) component compounded as mentioned above, for example. Moreover, softening temperature can also be changed by this processing.

[0025] (b) 1 which has the structure of absorbing a radiation and generating a carboxylic acid as 1, 1 used by 2-quinone diazide compound this invention, and a 2-quinone diazide compound, and 2-quinone diazide compound can use it suitably, for example, 1, 2-benzoquinone diazido sulfonate, 1, 2-naphthoquinonediazide sulfonate, 1, 2-benzoquinone diazido sulfonic-acid amide, 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonic-acid amide etc. can be mentioned.

[0026] As these examples, 2, 3, a 4-trihydroxy benzophenone-1,2-naphthoquinone azide-4-sulfonate, 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2, 4, 6-trihydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1 of trihydroxy benzophenones, such as 2, 4, 6-trihydroxy benzophenone -1, and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2-naphthoquinonediazide sulfonates; 2, 2', and 4 and 4' -- the - tetra-hydroxy benzophenone -1 -- a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 2', 4, and 4' -- the - tetra-hydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate -- 2, 3, 4, the 3'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 3, 4, the 3'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, The 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, The 2, 3, 4, and 2'- tetrapod hydroxy-4'-methyl benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The 2, 3, 4, and 2'- tetrapod hydroxy-4'-methyl benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate; 2, 3, 4, and 4'- tetrapod hydroxy-3'-methoxybenzophenone -1; a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1 of tetra-hydroxy benzophenones, such as 2, 3, 4, and 4'-tetrapod hydroxy-3'-methoxybenzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2-naphthoquinonediazide sulfonate;

[0027] 2, 3, 4, 2', the 6'-pentahydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 3, 4, 2', and 6 -- 1 of pentahydroxy benzophenones, such as - pentahydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2-naphthoquinonediazide sulfonate; 2, 4 and 6, 3', 4' -- The 5'-hexa hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 4, 6, 3', 4', and 5 -- ' - hexa hydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate -- 3, 4, 5, 3', 4', and 5 -- ' - hexa hydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate -- 3, 4, 5, 3', 4', and 5 -- ' -- 1 of hexa hydroxy benzophenones, such as - hexa hydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, and 2-naphthoquinonediazide sulfonate;

[0028] Screw (2, 4-dihydroxy phenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, Screw (2, 4-dihydroxy phenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, Screw (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, Screw (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, Tori (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, Tori (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1, 1, and 1-Tori (p-hydroxyphenyl) ethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1, 1, and 1-Tori (p-hydroxyphenyl) ethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, Screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, Screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2 and 2-screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2 and 2-screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1, 1, the 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1, 1, the 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, The 4 and 4'-[1-[4-[1-[4-hydroxyphenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The 4 and 4'-[1-

[4-[1-[4-hydroxyphenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, The screw (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-hydroxy phenylmethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The screw (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-hydroxy phenylmethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 3, 3, 3', 3'-tetramethyl - The 1 and 1' - Spirobi indene -5, 6 and 7, 5', 6', 7'-hexanol -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 3, 3, 3', 3'-tetramethyl - The 1 and 1' - Spirobi indene -5, 6 and 7, 5', 6', 7'-hexanol -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2, 2, 4-trimethyl -7, 2', the 4'-trihydroxy flavan -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 2, 4-trimethyl -1 of alkanes (polyhydroxy phenyl), such as 7, 2', the 4'-trihydroxy flavan -1, and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, and 2-naphthoquinonediazide sulfonate are mentioned.

[0029] Besides these compounds, it is J.Kosar. Work "Light-Sensitive Systems" 339-352 (1965) and John Wiley & Sons A shrine (New York) and W.S.De Fores 1 and 2-quinone diazide compound indicated by 50 (1975) McGraw-Hill "written by Photoresist" and Inc. (New York) can be used. These 1 and 2-quinone diazide compound may be used with the gestalt which the part or whole quantity was made to react with the alkali fusibility resin which has the above-mentioned (a) epoxy group, and formed the condensation product.

[0030] Among these 1 and 2-quinone diazide compound, preferably 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1 of trihydroxy benzophenones, such as 2, 4, 6-trihydroxy benzophenone -1, and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, and 2-naphthoquinonediazide sulfonates; 2, 3, 4, the 3'-tetra-hydroxy benzophenone -1, The 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2, 3 and 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1 of tetra-hydroxy benzophenones, such as 2, 3, 4, and 4'- tetrapod hydroxy-3'-methoxybenzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate; 2-naphthoquinonediazide sulfonate; A screw Methane -1; a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, (2, 4-dihydroxy phenyl) Screw (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, Tori (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1, 1, and 1-Tori (p-hydroxyphenyl) ethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, Screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2 and 2-screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1, 1, the 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane -1, and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate are mentioned.

[0031] Still more preferably 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, The 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1 of tetra-hydroxy benzophenones, such as 2, 3, 4, and 4'- tetrapod hydroxy-3'-methoxybenzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2-naphthoquinonediazide sulfonate; 1, 1, and 1-Tori Ethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, (p-hydroxyphenyl) Screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2 and 2-screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1, 1, the 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane -1, and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate are mentioned.

[0032] Above 1 and 2-quinone diazide compound are independent, or can mix and use two or more sorts. (b) the alkali fusibility resin resin 100 weight section in which the addition of 1 and 2-quinone diazide compound has the (a) epoxy group -- receiving -- desirable -- the 5 - 100 weight section -- it is 10 - 50 weight section more preferably. When this addition is under 5 weight sections, pattern NINGU may become difficult, and when exceeding the 100 weight sections, on the other hand, the development by the developer which consists of an alkaline water solution may become difficult.

[0033] Unless the purpose of this invention is spoiled, other additives can be used for the radiation-sensitive resin constituent of other additive this inventions. As an additive of such others, a sensitizer, a surfactant, an adhesion assistant, a preservation stabilizer, a defoaming agent, etc. are mentioned, for example.



[0034] The above-mentioned sensitizer can be blended in order to raise the sensibility to the radiation of the admiration radiation constituent of this invention. As a sensitizer, it is 2H-pyrid, for example. - (3, 2-b) They are -1, 4-oxazine-3(4H)-ON, and 10H-pyrid. -(3, 2-b)-(1 4)- Benzothiazin, urazole, hydantoin, barbituric acid, glycine anhydrides, 1-hydroxy benzotriazols, alloxans, and maleimide are mentioned. The loadings of these sensitizers are 1 - 50 weight section more preferably below the 100 weight sections to the 1 and 2-quinone diazide compound 100 weight section.

[0035] The above-mentioned surfactant can be blended in order to improve spreading nature, for example, the development nature of the radiation irradiation section after striae SHON or dry paint film formation. As a surface active agent, for example, the polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene stearylether and the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene aryl ether, such as polyoxyethylene octyl phenyl ether and the polyoxyethylene nonylphenyl ether, A polyethylene-glycol JIRAU rate, polyethylene-glycol distearate, etc., The Nonion system surfactants, such as polyethylene-glycol dialkyl ester, 172 EFUTOPPU 301, 303, and EF 352 (new Akita formation Make), the megger fuck F171, 173 (Dainippon Ink make), Fluorochemical surfactants, such as Fluorad 430 and FC 431 (Sumitomo 3M make), the Asahi guard AG710, Sir chlorofluocarbon S-382, SC-101, and 102, 103, 104, 105, 106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), organosiloxane polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), acrylic-acid system, or methacrylic-acid system (\*\*\*) polymer poly flow No. -- 57, 95 (product made from Kyoeisha Chemistry), etc. are mentioned. The loadings of such a surfactant are usually below 1 weight section preferably below 2 weight sections per solid content of a constituent.

[0036] The above-mentioned adhesion assistant can be used in order to improve the adhesion of the insulator layer and substrate which were formed from the radiation-sensitive constituent of this invention. The silane coupling agent which a functionality silane coupling agent is used preferably, for example, has reactant substituents, such as a carboxyl group, a methacryloyl radical, an isocyanate radical, and an epoxy group, as such an adhesion assistant is mentioned. Specifically, a trimethoxysilyl benzoic acid, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, vinyltriacetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypopyltrimetoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, etc. are mentioned. The loadings of such a surfactant are usually below 10 weight sections preferably below 15 weight sections per solid content 100 weight section of a constituent.

[0037] The radiation-sensitive resin constituent of this invention is used being adjusted to the condition of having made it usually dissolving in a solvent. this invention -- radiation sensitivity -- resin -- a constituent -- preparation -- using -- having -- a solvent -- \*\*\*\*\* -- the above -- (-- a --) -- an epoxy group -- having -- alkali -- fusibility -- resin -- (-- b --) -- one -- two - quinone diazide -- a compound -- and -- arbitration -- adding -- having -- others -- an additive -- homogeneity -- dissolving -- each -- a component -- not reacting -- a thing -- using -- having .

[0038] As an example of the solvent used for preparation of the radiation-sensitive resin constituent of this invention For example, ether [, such as an alcohols; tetrahydrofuran ], such as a methanol and ethanol; Ethylene glycol monomethyl ether, Glycol ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Methyl-cellosolve acetate, Ethylene glycol alkyl ether acetate, such as ethylcellosolve acetate; The diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol alkyl ether, such as diethylene-glycol diethylether and diethylene-glycol ethyl methyl ether; Propylene glycol methyl ether, Propylene glycol ethyl ether, the propylene glycol propyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol butyl ether; Propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol ethyl ether acetate, propylene glycol PUOPIRUETERU acetate propylene glycol butyl ether acetate, Which propylene glycol alkyl ether acetate; Propylene glycol methyl ether propionate, Propylene glycol ethyl ether propionate, propylene glycol propyl ether propionate, Propylene glycol alkyl ether acetate, such as propylene glycol butyl ether propionate; Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; ketones, such as a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, 2-heptanone, and 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone;

[0039] And methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl methyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, Hydroxyacetic acid methyl, hydroxyacetic acid ethyl, hydroxyacetic acid butyl, Methyl lactate, ethyl lactate, lactic-acid propyl, butyl lactate, 3-hydroxypropionic-acid methyl, 3-hydroxypropionic-acid ethyl, 3-hydroxypropionic-acid propyl, 3-hydroxypropionic-acid butyl, 2-hydroxy-3-methyl butanoic acid methyl, Methoxy methyl acetate, methoxy ethyl acetate, methoxy propyl acetate, Methoxy butyl acetate, ethoxy methyl acetate, ethoxy ethyl acetate, ethoxy propyl acetate, Ethoxy butyl acetate, propoxy methyl acetate, propoxy ethyl acetate, Propoxy propyl acetate, propoxy butyl acetate, butoxy methyl acetate, Butoxy ethyl acetate, butoxy propyl acetate, butoxy butyl acetate, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic-acid propyl, 2-methoxy butyl propionate, 2-ethoxy methyl propionate, 2-ethoxy ethyl propionate, 2-ethoxy propionic-acid propyl, 2-ethoxy butyl propionate, 2-butoxy methyl propionate, 2-butoxy ethyl propionate, 2-butoxy propionic-acid propyl, 2-butoxy butyl propionate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-methoxy propionic-acid propyl, 3-methoxy butyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-ethoxy propionic-acid propyl, 3-ethoxy butyl propionate, 3-propoxy methyl propionate, 3-propoxy ethyl propionate, Ester, such as 3-propoxy propionic-acid propyl, 3-propoxy butyl propionate, 3-butoxy methyl propionate, 3-butoxy ethyl propionate, 3-butoxy propionic-acid propyl, and 3-butoxy butyl propionate, is mentioned.

[0040] In these solvents, glycol ether, ethylene glycol alkyl ether acetate, propylene glycol alkyl ether acetate, ester, and diethylene-glycol alkyl ether are preferably used from solubility, reactivity with each component, and the ease of carrying out of formation of a paint film. These solvents are independent, or can be mixed and used.

[0041] Furthermore, the need is accepted. Benzyl ethyl ether, dihexyl ether, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, acetonylacetone, an isophorone, A caproic acid, a caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, Benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, a diethyl maleate, gamma - High boilers, such as a butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, a phenyl cellosolve acetate, and carbitol acetate, can also be added.

[0042] The radiation-sensitive constituent of this invention is adjusted using the above-mentioned solvent. By the purpose of use, although proper solid content concentration is employable, it can consider as 20 - 40 % of the weight of solid content concentration, for example. Moreover, use can also be presented with it after filtering the constituent solution prepared as mentioned above using the Millipore filter of about 0.2 micrometers of apertures etc.

[0043] The insulator layer of an organic electroluminescence display device can be formed as follows, using the radiation-sensitive resin constituent of formation approach this invention of the insulator layer of an organic electroluminescence display device. The radiation-sensitive resin presentation of this invention can be applied to a substrate front face, and can be used as a paint film by removing a solvent by prebake. As the method of application, proper approaches, such as a spray method, the roll coat method, the rotation applying method, and the Bar applying method, are employable, for example. Moreover, although the conditions of prebake change with the class of each component, blending ratio of coal, etc., its conditions about 0.5 - 15-minute Hazama are usually the optimal at 60-110 degrees C. Although thickness after prebaking can be made into a desired value according to the solid content concentration and the spreading conditions of an admiration radiation constituent, it is about 0.25-4 micrometers.

[0044] Next, a radiation is irradiated through the mask of a predetermined pattern at the formed paint film. As a radiation used here, charged-particle lines, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as ultraviolet rays, such as g line (wavelength of 436nm) and i line (wavelength of 365nm), and a KrF excimer laser, and a synchrotron radiation line, and an electron ray, are mentioned, for example. g line and i line are [ among these ] desirable. After irradiating a radiation, a desired pattern can be obtained by carrying out a development using a developer and removing the exposure part of a radiation. As a

developer used here, for example A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, Inorganic alkali, such as a sodium carbonate, silic acid sodium, meta-silic acid sodium, and aqueous ammonia; Ethylamine, Primary amines, such as n propylamine; Secondary-amines; triethylamines, such as diethylamine and G n propylamine, Tertiary amines, such as methyl diethylamine; Dimethylethanolamine, Alcoholic amines, such as triethanolamine; Tetramethylammonium hydroxide, Quarternary ammonium salt or pyrroles, such as tetraethylammonium hydroxide and a choline, A piperidine, 1, 8-diazabicyclo - (5.4.0) -7 - The alkali water solution which dissolved annular amines, such as undecene, 1, and a 5-diazabicyclo-(4.3.0)-5-nonane, in water is used preferably. Moreover, alcohols and surfactants, such as a water-soluble organic solvent, for example, a methanol, and ethanol, can also be used for this developer, carrying out optimum dose addition. The various organic solvents which furthermore dissolve the constituent of this invention can also be used as a developer. As the development approach, a liquid peak method, a dipping method, rocking dip coating, etc. can be used.

[0045] the film by which patterning was carried out after the development -- receiving -- for example, a stream -- rinse processing by washing may be performed. Furthermore, decomposition processing of 1 and 2-quinone diazide compound which remains in the film concerned can also be performed by irradiating the radiation by a high pressure mercury vapor lamp etc. on the whole surface.

[0046] Then, hardening processing is performed by heating this film using heating apparatus, such as hot plate oven. Whenever [ in this hardening processing / stoving temperature ] can be made into 150-250 degrees C, and heating time can be set as 30 - 90-minute Hazama when calcinating in 5 - 30 minutes, and in oven, in calcinating on a hot plate.

[0047] The organic EL device of manufacture this invention of an organic EL device is equipped with the insulator layer which were formed by carrying out like the above. It is manufactured by carrying out the organic EL device of this invention as following. The terminal for a drive is formed on substrates, such as glass, on it, it carries out-like the above and the insulator layer of this invention is formed.

Transparent electrodes (hole impregnation electrode), such as ITO, are vapor-deposited by sputtering on it, and a pattern is formed by the wet etching method. Furthermore on it, sequential formation of a hole transportation layer, an organic electroluminescence layer, an electronic transportation layer, and the electron injection electrode is carried out with vacuum deposition. As a hole transportation layer, the phthalocyanine system ingredient like CuPc and H2Pc or aromatic amine is used. Moreover, as an organic electroluminescence medium, the ingredient which doped Quinacridone and a coumarin is used for the base material parent like Alq3 and BeBq3, for example. Furthermore, Alq3 etc. is used as an electronic transportation layer, and Mg-aluminum, aluminum-Li, aluminum-Li2O, aluminum-LiF, etc. are used as an electron injection electrode material. Next, after closing the SUS can and the above-mentioned substrate of hollow structure with sealing agents, such as an epoxy resin, it can consider as an assembly and an organic EL device at a module.

[0048]

[Example] Hereafter, although the following example explains this invention to a detail, this invention is not restrained at all by these examples. in addition, the molecular weight measured in the following -- the TOSOH CORP. make -- it is polystyrene equivalent weight average molecular weight in GPC chromatograph HLC-8020.

[0049] To the separable flask of 1L equipped with the synthetic example 1 churning radical and thermometer of alkali fusibility resin which have an epoxy group (a1) It is glycidyl methacrylate as a monomer. It is a methacrylic acid as 50.0g and a monomer (a2). 20.0g, (a3) It is a butadiene as a component. 7.5g and tricyclo [5. 2.1.02, 6] Deccan-8-IRU Methacrylate 22.5g, It is diethylene-glycol wood ether as a solvent. 250.0g, And it is 2 and 2'-azobis butyronitrile as a polymerization initiator. After teaching 4.0g and purging with nitrogen for 30 minutes, the separable flask was dipped in the oil bath, the polymerization was performed for 3.5 hours, having kept the internal temperature at 80 degrees C, and stirring it, and the solution containing resin 1 was obtained. The solid content concentration of the solution containing the resin 1 obtained here was 30 % of the weight. Moreover, the polystyrene

equivalent weight average molecular weight of resin 1 was  $2.1 \times 10^4$ .

[0050] It is o-vinylbenzyl glycidyl ether as synthetic example 2 (a1) monomer of the alkali fusibility resin which has an epoxy group. 28.0g and glycidyl methacrylate It is styrene as 22.0g of methacrylic acids, and a monomer (a3) as 40.0g and a monomer (a2). 10.0g was used, and also it carried out like the synthetic example 1, and the solution containing resin 2 was obtained. The solid content concentration of the solution containing the resin 2 obtained here was 30 % of the weight. Moreover, the polystyrene equivalent weight average molecular weight of resin 2 was  $1.7 \times 10^4$ .

[0051] It is o-vinylbenzyl glycidyl ether as synthetic example 3 (a1) monomer of the alkali fusibility resin which has an epoxy group. 21.0g and glycidyl methacrylate It is styrene as 18.0g of methacrylic acids, and a monomer (a3) as 25.0g and a monomer (a2). 10.0g and acrylic-acid n-propyl 26.0g was used, and also it carried out like the synthetic example 1, and the solution containing resin 3 was obtained. The solid content concentration of the solution containing the resin 3 obtained here was 30 % of the weight. Moreover, the polystyrene equivalent weight average molecular weight of resin 3 was  $1.5 \times 10^4$ .

[0052] The solution 333 weight section containing the resin 1 obtained in the synthetic example 1 as a preparation (a) component of an example 1 radiation-sensitive resin constituent (equivalent to the 100 weight sections (solid content) as resin 1), (b) as a component 1, 1, 3-tris 2 — A 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl-3-phenyl propane (1.0 mols) and 1, Condensate with 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic-acid chloride (1.9 mols) (1, 1, the 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane -1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate) The 30.0 weight sections are mixed. After making it dilute and dissolve of propylene glycol methyl ether acetate so that the whole solid content concentration may become 30%, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the constituent solution was prepared.

[0053] The spin coat of the constituent solution prepared above on the formation glass substrate of a pattern-like thin film (insulator layer) was carried out so that it might become 1.2-micrometer thickness, prebake was carried out on the hot plate for 1.5 minutes at 80 degrees C, and the paint film was formed. After exposing through a predetermined pattern mask to this paint film with a NIKON NSR1755i7A reduced-projection-exposure machine (NA=0.50,  $\lambda = 365\text{nm}$ ), 25 degrees C was developed for 1 minute in the tetramethylammonium hydroxide water solution. then, water — a stream — it washed, and it dried and the pattern was formed on the wafer. subsequently, the product made from canon — the ultraviolet rays of 300 mJ/cm<sup>2</sup> were irradiated by the ghi mixing line using aligner PLA501F, further, in oven, it heated for 60 minutes and 220 degrees C of pattern-like thin films with a thickness of 1.0 micrometers were formed.

[0054] \*\* When observed using the optical microscope about the pattern-like thin film obtained by the existence (observation by optical microscope) above of Society for Cutting Up Men generating, there is no generating of Society for Cutting Up Men, and, moreover, the through hole of 5.0-micrometer angle was also carrying out opening.

[0055] \*\* Light transmission was measured using the spectrophotometer 150-20 mold double beam (Hitachi Make) about the glass substrate which carried out and formed the pattern-like thin film with a thickness of 1.0 micrometers like the evaluation above of transparency. The minimum permeability in a 400-700nm wavelength field is shown in Table 1. When this value is 80% or more, it can be said that transparency is good.

[0056] \*\* The glass substrate in which the alkali-proof evaluation pattern-like thin film was formed was made immersed for 20 minutes into 1%NaOH water solution by which temperature control was carried out to 25 degrees C. the thickness before the immersion at this time — the thickness after T1 and immersion — t1 — carrying out — ratio [ of the thickness before and behind immersion ]  $(t1/T1) \times 100$  [%] was computed. This result was shown in Table 1. When this value is 95 - 105%, it can be said that alkali resistance is good.

[0057] \*\* The glass substrate in which the evaluation pattern-like thin film of solvent resistance was formed was made immersed in the dimethyl sulfoxide / N-methyl pyrrolidone mixed solution (weight

ratios 70/30) by which temperature control was carried out to 25 degrees C for 20 minutes. the thickness before the immersion at this time -- the thickness after T2 and immersion -- t2 -- carrying out -- ratio [ of the thickness before and behind immersion ]  $(t2/T2) \times 100$  [%] was computed. This result was shown in Table 1. When this value is 95 – 105%, it can be said that solvent resistance is good.

[0058] \*\* 60-minute Hazama's additional BEKU was carried out at 220 degrees C about the glass substrate in which the heat-resistant evaluation pattern-like thin film was formed. the thickness in front of additional BEKU at this time -- the thickness after T3 and additional BEKU -- t3 -- carrying out -- ratio [ of the thickness before and behind additional BEKU ]  $(t3-/T3) \times 100$  [%] was computed. This result was shown in Table 1. When this value is 95 – 105%, it can be said that thermal resistance is good.

[0059] \*\* The above-mentioned constituent was applied like the above on the silicon wafer substrate which carried out patterning of the pattern of the aluminum of evaluation Rhine of 20 micrometers /, and 80-micrometer tooth space of the flattening engine performance by 1 micrometer in thickness. subsequently, 80 degrees C -- 1.5-minute Hazama's prebake -- carrying out -- a degree -- the product made from canon -- the ultraviolet rays of 300 mJ/cm2 were irradiated by the ghi mixing line using aligner PLA501F, it heated at 220 more degrees C for 60 minutes, and the insulator layer was formed. The surface uneven configuration was measured at alpha-step (KLA ten call company make) about the formed insulator layer. The maximum difference of elevation at that time was shown in Table 1. When this value is 0.2 micrometers or less, it can be said that flattening nature is good.

[0060] \*\* Produce the organic EL panel for brightness reduction-by-half life evaluation, and it is 100 cd/m2. The lighting accelerated test was performed at the screen intensity of {cd/m(Red:100+Green:200+Blue:100) 2/3x0.7\*\*100 cd/m2}, and the temperature of 105 degrees C. Time amount until screen intensity is halved was shown in Table 1. When this value is 400 hours or more, it can be said that a brightness reduction-by-half life is good.

[0061] Solution containing the resin 2 prepared in the synthetic example 2 as an example 2 (a) component The 333 weight sections (equivalent to the 100 weight sections (solid content) as resin 2), (b) as a component The condensate of 4 and 4'-[1-[4-[1-[4-hydroxyphenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol (1.0 mols) and 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic-acid chloride (2.0 mols) (4 and 4'-[1-[4-[1-[4-hydroxyphenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol -1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate) 25 weight sections were used, and also it carried out like the example 1 and evaluated. A result is shown in Table 1.

[0062] Solution containing the resin 3 prepared in the synthetic example 3 as an example 3 (a) component The 333 weight sections (equivalent to the 100 weight sections (solid content) as resin 3), (b) as a component Condensate of a 2, 3, and 4-hydroxy benzophenone (1.0 mols) and 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic-acid chloride (2.0 mols) (2, 3, the 4-hydroxy benzophenone -1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate) 20 weight sections It was used, and also it carried out like the example 1 and evaluated. A result is shown in Table 1.

[0063] The amount of the example 4 (b) component used was made into 40 weight sections, and also it carried out like the example 1 and evaluated. A result is shown in Table 1.

[0064]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
スカム発生の有無	無し	無し	無し	無し
5.0 $\mu$ m 角のスルーホール	開口	開口	開口	開口
透明性 (400~700nm の最低透過率)	92%	91%	95%	92%
耐アルカリ性	102%	104%	101%	103%
耐溶剤性	103%	102%	101%	102%
耐熱性	99%	99%	99%	99%
平坦化性 ( $\mu$ m)	0.17	0.20	0.18	0.19
輝度半減寿命 (h)	700	650	700	760

[0065]

[Effect of the Invention] According to this invention, while being able to form a through hole or the character rabbit ear of KO, the radiation-sensitive resin constituent for forming the insulator layer of the organic EL device which is excellent in the flattening engine performance, and has high transparency and the high resistance over resist exfoliation liquid is offered. Moreover, the insulator layer of this invention formed from the above-mentioned constituent is suitable as an object for organic electroluminescence display devices, and the organic electroluminescence display device of this invention which has this insulator layer is excellent in dependability.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-182380

(P2002-182380A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/28		C 0 8 K 5/28	3 K 0 0 7
C 0 8 L 101/06		C 0 8 L 101/06	4 J 0 0 2
G 0 3 F 7/032	5 0 1	G 0 3 F 7/032	5 0 1
7/038	5 0 3	7/038	5 0 3
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-379680 (P2000-379680)

(22) 出願日 平成12年12月14日 (2000.12.14)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 鈴木 正睦

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 佐々木 寛文

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 西村 功

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示素子の絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物、それから形成された絶縁膜、および有機EL表示素子

(57) 【要約】

【課題】 スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成できるとともに、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ有機EL素子の絶縁膜を形成するための感放射線性樹脂組成物、それから形成された有機EL素子の絶縁膜、および該絶縁膜を有する有機EL表示素子を提供すること。

【解決手段】 組成物は (a) エポキシ基を含有するアルカリ可溶性樹脂、および (b) 1, 2-キノンジアジド化合物、を含有する。絶縁膜は、上記組成物より形成される。有機EL表示素子は、前記絶縁膜を有する。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エポキシ基を含有するアルカリ可溶性樹脂、および (b) 1, 2-キノンジアジド化合物、を含有することを特徴とする有機EL表示素子の絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 (a) エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂が、(a1) エポキシ基を含有する不飽和単量体、(a2) 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、およびフェノール性水酸基を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも一つの単量体、ならびに (a3) 前記 (a1) (a2) 以外のオレフィン系不飽和化合物を共重合して得られる共重合体である、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 該組成物から厚さ1.0 μmの絶縁膜を形成したとき、その400~700 nmの波長領域における最低透過率が80%以上である、請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか一項に記載の感放射線性樹脂組成物から形成された有機EL表示素子の絶縁膜。

【請求項5】 請求項4に記載の絶縁膜を有する有機EL表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機EL絶縁膜用感放射線性樹脂組成物、有機EL表示素子の絶縁膜、および有機EL表示素子に関する。詳しくは紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム等の放射線を利用した絶縁膜の形成に適するポジ型感放射線性樹脂組成物、それから形成された有機EL表示素子の絶縁膜、およびその絶縁膜を有する有機EL表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、自己発光するため視野角依存性がなく、固体素子であるため耐衝撃性に優れ、低電圧駆動、低消費電力及び低温域の動作安定性が高いなど、液晶表示素子と比較して種々の利点がある。有機EL素子は、これらの利点を有するため、特に携帯端末や車載等のモバイル用途への適用の期待は高く、盛んに研究がなされている。このような有機EL素子の製造は、一般的に次のような方法によっている。基板上に錫ドーパ酸化インジウム(ITO)などの透明電極(ホール注入電極)およびホール輸送層のパターンを形成する。次いで、パッシブ型有機EL素子にあっては絶縁膜のパターンおよび陰極隔壁のパターンを形成した後、有機EL層、電子輸送層および陰極を蒸着によりパターンニングする。また、アクティブ型有機EL素子にあっては、ITOパターン、有機EL層の隔壁ともなる絶縁膜のパターン、およびホール輸送層パターンを形成した後、有機EL層のパターンをマスキング法により形成

2

し、次いで電子輸送層および陰極(電子注入電極)を形成する。ここで、有機EL層としてはAlq<sub>3</sub>、BeBq<sub>3</sub>の如き基材母体にキナクリドンやクマリンをドーパした材料を用い、陰極材料としては、MgやAgの如き低仕事関数の金属を主体とした材料を用いるのが一般的である。

【0003】しかし近年、高精細化のため開口率の高い構造の有機EL表示素子が検討されている。このような有機EL素子の製造は、例えば次のような方法によっている。ガラス等の基板上に駆動用端子を形成し、その上に平坦化性を兼ね備えた絶縁膜を形成する。その上にITOなどの透明電極(ホール注入電極)のパターンを形成する。このときのパターン形成は、通常ウェット・エッチング法によっている。さらにその上に、ホール輸送層、有機EL層、電子輸送層、および電子注入電極を順次形成する。このような構造の有機EL表示素子に使用される絶縁膜には、絶縁膜の上方に形成されるITO電極(ホール注入電極)と絶縁膜下方の駆動用端子との導通を取るための1~15 μm程度のスルーホールあるいはコの字型の窪みを形成する必要がある。また、平坦化性能に優れること、高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性が要求される。しかし従来、上記のようなスルーホールあるいはコの字型の窪みを形成しうる十分な解像度を持ち、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ絶縁膜を形成しうる材料は提案されていなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成できるとともに、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ絶縁膜を形成するための感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の別の目的は、上記組成物から形成された絶縁膜を提供することにある。また、本発明のさらに別の目的は、上記組成物から形成された絶縁膜を有する有機EL表示素子を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、前記目的は、(a) エポキシ基を含有するアルカリ可溶性樹脂、および (b) 1, 2-キノンジアジド化合物、を含有することを特徴とする有機EL表示素子の絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物、によって達成される。また、本発明の別の目的は、上記感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜により達成される。本発明のさらに別の目的は、上記感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜を有する有機EL表示素子によって達成される。以下に本発明について詳細に説明する。

【0006】本発明の有機EL表示素子の絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物は、(a) エポキシ基を含有する



(3)

3

アルカリ可溶性樹脂、および(b) 1, 2-キノンジアジド化合物を含有する。以下に本発明の組成物の各成分について説明する。

【0007】(a) エポキシ基を含有するアルカリ可溶性樹脂

本発明の組成物は、(a) エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有しており、アルカリ性現像液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。本発明に用いられる(a) エポキシ基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、エポキシ基を有しアルカリ可溶性である限り特に制限はないが、たとえば(a1) エポキシ基を含有する不飽和単量体、(a2) 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、およびフェノール性水酸基を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも一つの単量体、ならびに(a3) 前記(a1) (a2) 以外のオレフィン系不飽和化合物を共重合して得られる共重合体であることができる。

【0008】上記(a1) エポキシ基を含有する不飽和単量体としては、例えば(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸-β-メチルグリシジル、(メタ) アクリル酸-β-エチルグリシジル、(メタ) アクリル酸-β-プロピルグリシジル、α-エチルアクリル酸グリシジル、α-エチルアクリル酸-β-メチルグリシジル、(メタ) アクリル酸-3-メチル-3, 4-エポキシブチル、(メタ) アクリル酸-3-エチル-3, 4-エポキシブチル、(メタ) アクリル酸-4-メチル-4, 5-エポキシペンチル、(メタ) アクリル酸-5-メチル-5, 6-エポキシヘキシル等のエポキシ基を有する(メタ) アクリル酸エステル類；

【0009】o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、α-メチル-o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、α-メチル-m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、α-メチル-p-ビニルベンジルグリシジルエーテルの如きエポキシ基を有するスチレン誘導体類；

【0010】2, 3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシメチルスチレンの如き2つのエポキシ基を有するスチレン誘導体類；2, 3, 4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、3, 4, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレンの如き3つのエポキシ基を有するスチレン誘導体類が挙げられる。

【0011】これらのうち、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸-β-メチルグリシジル、o-ビ

4

ニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテルが、得られる絶縁膜の透明性、現像性、耐溶剤性の点から好ましく用いられる。これらは1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0012】(a1) エポキシ基を含有する不飽和単量体の共重合の割合は通常20~90重量%であり、好ましくは30~80重量%であり、とりわけ好ましくは40~70重量%である。(実施例を考慮して数字は適当に変えたので修正よろしく) この値が20%未満であると、ITO電極のウェット・エッチングの際に用いる剥離液に対する耐性が不十分となる場合があり、一方90重量%を越えるとアルカリ性現像液に対する溶解性が低くなりすぎ、現像性に問題が生じる場合がある。

【0013】上記(a2) 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、およびフェノール性水酸基を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも一つの単量体としては、例えばo-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレンおよびp-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル、カルボキシ置換体の如きヒドロキシスチレン類；ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール、1-ビニルフロログリシノール等のポリヒドロキシビニルフェノール類；o-ビニル安息香酸、m-ビニル安息香酸、およびp-ビニル安息香酸、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体等のビニル安息香酸類；

【0014】メタクリル酸およびアクリル酸、ならびにこれらのα-位のハロアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体の如き(メタ) アクリル酸類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸および1, 4-シクロヘキセンジカルボン酸等の二価の不飽和カルボン酸、ならびにこれらのメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、ter-ブチル、フェニル、o-, m-, p-トルイルハーフエステルおよびハーフアミドの如き二価の不飽和カルボン酸類を好ましいものとして挙げるることができる。

【0015】これらのうち、(メタ) アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸が現像性の点から好ましく用いられる。これらは1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0016】(a2) 単量体の共重合の割合は、通常3~45重量%であり、好ましくは6~30重量%であり、さらに好ましくは10~25重量%である。この値が3重量%未満であると、アルカリ現像液に対する現像性が低すぎることをなる場合があり、一方この値が45重量%を越えると、得られる感放射線性樹脂組成物が放射線照射部のみならず放射線未照射部もアルカリ現像液

(4)

5

に対する溶解性を有するようになり、パターン形成ができなくなる場合がある。

【0017】上記、(a3)前記(a1)(a2)以外のオレフィン系不飽和化合物としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イルメタクリレート（当該技術分野で慣用名として「ジシクロペンタニルメタクリレート」といわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イルアクリレート（当該技術分野で慣用名として「ジシクロペンタニルアクリレート」といわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルエステル；およびスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、フェニルマレイイミド、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレートなどが挙げられる。これらのうち、スチレン、ブタジエン、アクリル酸*n*-プロピル、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートなどが現像性、得られる絶縁膜の透明性の点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0018】(a3)単量体の共重合の割合は、通常2

6

～80重量%であり、好ましくは5～60重量%であり、さらに好ましくは10～40重量%である。

【0019】上記の如き(a1)、(a2)および(a3)を共重合する際に用いられる溶媒としては、具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコールアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、などのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；

【0020】および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロチル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン

(5)

7

酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0021】(a1)、(a2)、および(a3)を共重合する際に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシバレート、1, 1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過氧化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

【0022】(a1)、(a2)、および(a3)を共重合する際に、分子量を調整するために分子量調整剤を使用することができる。その具体例としては、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0023】(a)エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は、好ましくは2,000~100,000、より好ましくは3,000~50,000、特に好ましくは5,000~30,000である。この範囲でパターン形状、解像度、現像性および耐熱性と、現像性および感度のバランスに優れた感放射線性樹脂組成物を与えることができる。重量平均分子量が100,000を超えると、組成

8

物をウェハーに均一に塗布することが困難となる場合があり、さらに現像性および感度が低下する場合がある。一方、重量平均分子量が2,000未満の場合には、露光部のみならず未露光部もアルカリ現像液に対する溶解性を示すことがあり、パターンが形成できない場合がある。

【0024】また共重合を行う前に上記(a2)単量体のカルボキシル基やフェノール性水酸基に保護基を導入しておき、共重合後に脱保護することによってアルカリ可溶性を付与する方法で(a)成分を合成してもよい。本発明の組成物から得られる絶縁膜は十分な透明性を有しているが、例えば上記のように合成した(a)成分に対して水素添加処理等を行うことにより可視光における透明性をさらに改善することができる。また、この処理により軟化点を変化させることもできる。

#### 【0025】(b) 1, 2-キノンジアジド化合物

本発明で用いられる(b) 1, 2-キノンジアジド化合物としては、放射線を吸収してカルボン酸を発生する構造を有する1, 2-キノンジアジド化合物が好適に使用でき、例えば1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド等を挙げることができる。

【0026】これらの具体例としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾ

(6)

9

フェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル;

【0027】2, 3, 4, 2', 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル; 2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル;

【0028】ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,

10

-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等の(ポリヒドロキシフェニル)アルカンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。

【0029】これらの化合物のほかに、J. Kosar 著 "Light-Sensitive Systems" 339~352 (1965)、John Wiley & Sons 社 (New York) や W. S. De Fores 著 "Photoresist" 50 (1975) McGraw-Hill, Inc. (New York) に記載されている1, 2-キノンジアジド化合物を用いることができる。これらの1, 2-キノンジアジド化合物は、その一部または全量を上記(a)エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂と反応させて縮合体を形成した形態で用いてもよい。

【0030】これらの1, 2-キノンジアジド化合物のうち、好ましくは、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類; 2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,

(7)

11

3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル; ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが挙げられる。

【0031】さらに好ましくは、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル; 1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが挙げられる。

【0032】上記の1, 2-キノンジアジド化合物は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

(b) 1, 2-キノンジアジド化合物の添加量は(a)エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂樹脂100重量部に対して、好ましくは5~100重量部、より好まし

12

くは10~50重量部である。この添加量が5重量部未満のときは、パターンニングが困難になる場合があり、一方、100重量部を越える場合は、アルカリ性水溶液からなる現像液による現像が困難となる場合がある。

#### 【0033】その他の添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、その他の添加剤を使用することができる。このようなその他の添加剤としては、例えば、増感剤、界面活性剤、接着助剤、保存安定剤、消泡剤等が挙げられる。

【0034】上記増感剤は、本発明の感放射線組成物の放射線に対する感度を向上させる目的で配合することができる。増感剤としては、例えば2H-ピリド- (3, 2-b)-1, 4-オキサジン-3 (4H)-オン類、10H-ピリド- (3, 2-b)- (1, 4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられる。これらの増感剤の配合量は、(b) 1, 2-キノンジアジド化合物100重量部に対して、好ましくは100重量部以下、より好ましくは1~50重量部である。

【0035】上記界面活性剤は、塗布性、例えばストリエーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するために配合することができる。界面活性剤としては例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等の、ポリエチレングリコールジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、303、352 (新秋田化成 (株) 製)、メガファックF171、172、173 (大日本インキ (株) 製)、フロラードFC430、431 (住友スリーエム (株) 製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、102、103、104、105、106 (旭硝子 (株) 製) 等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341 (信越化学工業 (株) 製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系 (共) 重合体ポリフロノ. 57、95 (共栄社化学 (株) 製) 等が挙げられる。このような界面活性剤の配合量は、組成物の固形分あたり、通常2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0036】上記接着助剤は、本発明の感放射線性組成物から形成された絶縁膜と基板との密着性を改良するために使用することができる。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、

(8)

13

例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。このような界面活性剤の配合量は、組成物の固形分100重量部あたり、通常15重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

【0037】本発明の感放射線性樹脂組成物は、通常溶媒に溶解させた状態に調整され、使用される。本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、上記の(a)エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂、(b)1,2-キノンジアジド化合物、および任意に添加されるその他の添加剤を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。

【0038】本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒の具体例としては、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコールアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、などのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；

【0039】および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロ

14

ピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチル、などのエステル類が挙げられる。

【0040】これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジエチレングリコールアルキルエーテル類が好ましく用いられる。これらの溶剤は、単独でまたは混合して用いることができる。

【0041】さらに必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭

(9)

15

酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0042】本発明の感放射線性組成物は、上記の溶媒を用いて調整される。その使用目的により、適宜の固形分濃度を採用できるが、例えば、固形分濃度20～40重量%とすることができる。また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2  $\mu\text{m}$ 程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

#### 【0043】有機EL表示素子の絶縁膜の形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて、例えば次のようにして有機EL表示素子の絶縁膜を形成することができる。本発明の感放射線性樹脂組成は、下地基板表面に塗布し、プレバークにより溶媒を除去することによって塗膜とすることができる。塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法などの適宜の方法を採用することができる。また、プレバークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常60～110℃で0.5～15分間程度の条件が最適である。プリバーク後の膜厚は感放射線組成物の固形分濃度や塗布条件により所望の値とすることができるが、0.25～4  $\mu\text{m}$ 程度とすることができる。

【0044】次に、形成された塗膜に所定のパターンのマスクを介して放射線を照射する。ここで用いられる放射線としては、例えばg線（波長436nm）、i線

（波長365nm）等の紫外線、KrFエキシマレーザ等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線が挙げられる。これらのうち、g線およびi線が好ましい。放射線を照射した後、現像液を用いて現像処理して放射線の照射部分を除去することにより所望のパターンを得ることができる。ここで用いられる現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩またはピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ（5.4.0）-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ（4.3.0）-5-ノナン等の環状アミン類を水に溶解したアルカリ水溶液が好ましく使用される。また該現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。さらに本発明の組成物を溶解する各種有機溶媒も現像液として使用することができる。現像方

16

法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等を利用することができる。

【0045】現像処理後に、パターニングされた膜に対し、例えば流水洗浄によるリンス処理を行ってもよい。さらに、高圧水銀灯などによる放射線を全面に照射することにより、当該膜中に残存する1,2-キノンジアド化合物の分解処理を行うこともできる。

【0046】その後、この膜をホットプレート・オープン等の加熱装置を用いて加熱することにより硬化処理を行う。この硬化処理における加熱温度は、例えば150～250℃とすることができ、加熱時間は、ホットプレート上で焼成を行う場合には5～30分間、オープン中で焼成を行う場合には30～90分間とすることができる。

#### 【0047】有機EL素子の製造

本発明の有機EL素子は、前記の如くして形成された絶縁膜を備えている。本発明の有機EL素子は例えば下記の如くして製造される。ガラス等の基板上に駆動用端子を形成し、その上に前記の如くして本発明の絶縁膜を形成する。その上にITOなどの透明電極（ホール注入電極）をスパッタリングで蒸着し、ウェット・エッチング法によりパターンを形成する。さらにその上に、ホール輸送層、有機EL層、電子輸送層、および電子注入電極を蒸着法により順次形成する。ホール輸送層としては例えばCuPc、H<sub>2</sub>Pcの如きフタロシアニン系材料、あるいは芳香族アミンが用いられる。また、有機EL媒体としては、例えばAlq<sub>3</sub>、BeBq<sub>3</sub>の如き基材母体にキナクリドンやクマリンをドーブした材料が用いられる。さらに、電子輸送層としては例えばAlq<sub>3</sub>などが、電子注入電極材料としては例えばMg-A1、Al-Li、Al-Li<sub>2</sub>O、Al-LiFなどが用いられる。次に、中空構造のSUS缶と上記基板をエポキシ樹脂等の封止材で封止したのち、モジュールに組立て、有機EL素子とすることができる。

#### 【0048】

【実施例】以下、本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。なお、下記において測定した分子量は、東ソー（株）製GPCクロマトグラフHLC-8020でポリスチレン換算重量平均分子量である。

#### 【0049】エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂の合成例1

攪拌基および温度計を装着した1Lのセパラブルフラスコに、(a1)単量体としてメタクリル酸グリシジル 50.0g、(a2)単量体としてメタクリル酸 20.0g、(a3)成分としてブタジエン 7.5gおよびトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-8-イルメタクリレート 22.5g、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル 250.0g、ならびに重合開始剤として2,2'-アゾビスブチロニトリル

(10)

17

4. 0 gを仕込み、30分間窒素でパージした後、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら3.5時間重合を行ない、樹脂1を含有する溶液を得た。ここで得られた樹脂1を含有する溶液の固形分濃度は30重量%であった。また、樹脂1のポリスチレン換算重量平均分子量は $2.1 \times 10^4$ であった。

#### 【0050】エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂の合成例2

(a1) 単量体としてo-ビニルベンジルグリシジルエーテル 28.0 g、およびメタクリル酸グリシジル 40.0 g、(a2) 単量体としてメタクリル酸 22.0 g、(a3) 単量体としてスチレン 10.0 gを使用した他は、合成例1と同様に実施し、樹脂2を含む溶液を得た。ここで得られた樹脂2を含む溶液の固形分濃度は30重量%であった。また、樹脂2のポリスチレン換算重量平均分子量は $1.7 \times 10^4$ であった。

#### 【0051】エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂の合成例3

(a1) 単量体としてo-ビニルベンジルグリシジルエーテル 21.0 g、およびメタクリル酸グリシジル 25.0 g、(a2) 単量体としてメタクリル酸 18.0 g、(a3) 単量体としてスチレン 10.0 g、およびアクリル酸n-プロピル 26.0 gを使用した他は合成例1と同様に実施し、樹脂3を含む溶液を得た。ここで得られた樹脂3を含む溶液の固形分濃度は30重量%であった。また、樹脂3のポリスチレン換算重量平均分子量は $1.5 \times 10^4$ であった。

#### 【0052】実施例1

##### 感放射線性樹脂組成物の調製

(a) 成分として合成例1で得た樹脂1を含有する溶液 333重量部(樹脂1として100重量部(固形分)に相当)、(b) 成分として1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1.0モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9モル)との縮合物(1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル) 30.0重量部を混合し、全体の固形分濃度が30%になるようにプロピレングリコールメチルエーテルアセテートで希釈・溶解させた後、孔径0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

#### 【0053】パターン状薄膜(絶縁膜)の形成

ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、1.2  $\mu\text{m}$ の膜厚になるようにスピコートし、80℃で1.5分間ホットプレート上でプレベークし、塗膜を形成した。この塗膜に対し、所定のパターンマスクを介してニコン製NSR1755i7A縮小投影露光機(NA=0.50、 $\lambda=365\text{nm}$ )で露光を行った後、テトラ

18

メチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1分間現像した。その後、水で流水洗浄し、乾燥してウェハー上にパターンを形成した。次いで、キャノン製ライナーPLA501Fを用いてghi混合線で300 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、さらにオープンにて220℃、60分間加熱して、厚さ1.0  $\mu\text{m}$ のパターン状薄膜を形成した。

#### 【0054】①スカム発生の有無(光学顕微鏡による観察)

上記で得られたパターン状薄膜について、光学顕微鏡を用いて観察したところ、スカムの発生はなく、しかも5.0  $\mu\text{m}$ 角のスルーホールも開口していた。

#### 【0055】②透明性の評価

上記の如くして厚さ1.0  $\mu\text{m}$ のパターン状薄膜を形成したガラス基板につき、光線透過率を分光光度計150-20型ダブルビーム((株)日立製作所製)を用いて測定した。400~700 nmの波長領域における最低透過率を表1に示す。この値が80%以上のとき、透明性は良好といえる。

#### 【0056】③耐アルカリ性の評価

パターン状薄膜を形成したガラス基板を25℃に温度制御された1%NaOH水溶液中に20分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をT1、浸漬後の膜厚をt1とし、浸漬前後の膜厚の比( $t1/T1 \times 100$  [%])を算出した。この結果を表1に示した。この値が95~105%のとき、耐アルカリ性は良好といえる。

#### 【0057】④耐溶剤性の評価

パターン状薄膜を形成したガラス基板を25℃に温度制御されたジメチルスルホキシド/N-メチルピロリドン混合溶液(重量比70/30)に20分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をT2、浸漬後の膜厚をt2とし、浸漬前後の膜厚の比( $t2/T2 \times 100$  [%])を算出した。この結果を表1に示した。この値が95~105%のとき、耐溶剤性は良好といえる。

#### 【0058】⑤耐熱性の評価

パターン状薄膜を形成したガラス基板につき、220℃にて60分間の追加ベークを実施した。このときの追加ベーク前の膜厚をT3、追加ベーク後の膜厚をt3とし、追加ベーク前後の膜厚の比( $t3/T3 \times 100$  [%])を算出した。この結果を表1に示した。この値が95~105%のとき、耐熱性は良好といえる。

#### 【0059】⑥平坦化性能の評価

20  $\mu\text{m}$ ライン/80  $\mu\text{m}$ スペースのアルミのパターンを、厚さ1  $\mu\text{m}$ でパターンニングしたシリコンウェハ基板上に、上記組成物を上記と同様に塗布した。次いで80℃にて1.5分間のプレベークを実施し、次にキャノン製ライナーPLA501Fを用いてghi混合線で300 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、さらに220℃にて60分間加熱して絶縁膜を形成した。形成した絶縁膜につき、 $\alpha$ -ステップ(KLAテンコール社製)で表面の凸凹



(a) 成分として合成例2で調製した樹脂2を含む溶液 333重量部(樹脂2として100重量部(固形分)に相当)、(b)成分として4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール(1.0モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2.0モル)との縮合物(4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
スカム発生の有無	無し	無し	無し	無し
5.0 $\mu$ m 角のスルーホール	開口	開口	開口	開口
透明性 (400~700nm の最低透過率)	92%	91%	95%	92%
耐アルカリ性	102%	104%	101%	103%
耐溶剤性	103%	102%	101%	102%
耐熱性	99%	99%	99%	99%
平坦化性 ( $\mu$ m)	0.17	0.20	0.18	0.19
輝度半減寿命 (h)	700	650	700	760

【発明の効果】本発明によれば、スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成できるとともに、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ有機EL素子の絶縁膜を形成するための感放

40 射線性樹脂組成物が提供される。また、上記組成物から形成された本発明の絶縁膜は有機ＥＬ表示素子用として好適であり、該絶縁膜を有する本発明の有機ＥＬ表示素子は信頼性に優れる。

(12)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/22		33/22	Z

  

(72) 発明者 丹羽 一明	F ターム (参考)	2H025 AA06 AA07 AA08 AA14 AA18
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ		AA20 AB14 AD03 BA06 BE01
エスアール株式会社内		BJ00 BJ10 CB08 CB17 CB43
		CB45 CB52 DA40 FA29
		3K007 AB00 BB02 CA01 CB01 DA00
		DB03 EB00 FA01 FA02
		4J002 BH021 CD171 CD191 EQ036
		FD310 GQ01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**